

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(54) PRODUCTION OF ELECTRODEPOSITION DRUM MADE OF TITANIUM

(11) 6-93400 (A) (43) 5.4.1994 (19) JP

(21) Appl. No. 4-246686 (22) 16.9.1992

(71) NKK CORP (72) HIDEAKI FUKAI(2)

(51) Int. Cl.³ C22F1/18.B21H1/06/C25D1 04

PURPOSE: To efficiently produce an electrodeposition drum made of titanium having fine structure by applying hot ring rolling to a titanium stock, applying cold rolling reduction again, and then performing annealing.

CONSTITUTION: Hot ring rolling is applied at about 800-880°C to a titanium stock, by which an annular intermediate product made of titanium is easily formed. Cold rolling reduction is applied again to the intermediate product at 20-70% draft, by which the structure of the intermediate product formed by hot ring rolling is destroyed and prescribed strain energy is provided. Subsequently, this intermediate product is annealed and formed into a fine recrystallized structure. It is preferable that temp. $T^{\circ}\text{C}$ and time (t)min at this annealing satisfy the relations in $570 \leq T \leq 670$, $5 \leq t \leq 120$, and $-T \div 610 \leq t \leq -T \div 720$ when the total draft at cold rolling reduction is 35-70% and also satisfy the relations $600 \leq t \leq 670$ and $30 \leq t \leq -T \div 720$ when the above total draft is 20-35%.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-93400

(43) 公開日 平成6年(1994)4月5日

| (51) Int.Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 2 2 F 1/18 | H | 7047-4E | | |
| B 2 1 H 1/06 | | | | |
| // C 2 5 D 1/04 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-246636 | (71) 出願人 | 000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)9月16日 | (72) 発明者 | 深井 英明 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 新倉 正和 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 大内 千秋 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 鈴江 武彦 |

(54) 【発明の名称】 チタン製電着ドラムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 微細な組織を有するチタン製電着ドラムを効率良く製造することが可能なチタン製ドラムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 チタン素材に対して熱間でのリングローリングを施し、リング状のチタン製中間製品を得、この中間製品に対して冷間において再び圧下を加え、引き続き焼鈍し、チタン製電着ドラムを得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン素材に対して熱間でのリングローリングを施し、リング状のチタン製中間製品を得、この中間製品に対して冷間において再び圧下を加え、引き続き焼鈍することを特徴とするチタン製電着ドラムの製造方法。

【請求項2】 前記冷間における圧下の合計の加工率が20%以上、70%以下であることを特徴とする請求項1に記載のチタン製電着ドラムの製造方法。

【請求項3】 前記冷間における圧下の合計の加工率が35%以上、70%以下であり、引き続き行われる焼鈍における温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、時間を t 分とした場合に、 T 及び t が以下の式を満足することを特徴とする請求項1又は2に記載のチタン製電着ドラムの製造方法。

$$570 \leq T \leq 670$$

$$5 \leq t \leq 120$$

$$-T + 610 \leq t \leq -T + 720$$

【請求項4】 前記冷間における圧下の合計の加工率が20%以上、35%未満であり、引き続き行われる焼鈍における温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、時間を t 分とした場合に、 T 及び t が以下の式を満足することを特徴とする請求項1又は2に記載のチタン製電着ドラムの製造方法。

$$600 \leq T \leq 670$$

$$30 \leq t \leq -T + 720$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電解箔などの製造に使用されるチタン製電着ドラムの製造方法に関し、特に微細な組織を有するチタン製電着ドラムを効率良く製造することが可能な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器類に用いられる銅箔を中心とする電解箔の製造に使用されるチタン製の電着ドラム用リングは、従来、熱間圧延により製造されたチタン板を円弧状に成形し、溶接によってリング状にして製造している。しかしながら、この方法では、溶接部のミクロ組織の制御が困難である。つまり、チタンでは溶接した場合に、溶融金属部分や溶接熱影響部といった β 組織の部分が生じる。この β 組織から均一、微細な等軸粒を得るためには、圧下等によって歪を加えて β 組織を破壊し、次工程の焼鈍時に蓄えた歪エネルギーによって等軸化させなければならない。このため、溶接時に余盛をし、これにプレスで圧下を加えて歪エネルギーを蓄積させる方法を採用する。しかし、この方法では、大きさが直径2～3m、幅1～3mといった非常に大きな円柱状の電着ドラムの溶融金属部分や溶接熱影響部に均一に歪を加えることが困難であるため、完全に再結晶させることは難しい。また、たとえ再結晶した部分ができたとしても、その部分の結晶粒径が母材部分に比較して粗大化した

2

り、板厚方向に沿って、あるいは溶接部分付近で不均一な組織の部分ができたりする。このように組織の不均一な部分が存在すると、製造された箔に不均一部分に対応した模様形成され、製品特性の不均質の原因となる。

【0003】これに対して、リングローリング法を用いて、溶接部を持たないチタン製電着ドラム用リングを製造する方法が提案されている（特開平3-169445号公報）。しかし、この方法では、加熱温度を 700°C 未満とし、かつ外径成長速度を $8\text{mm}/\text{秒}$ に制限する必要があるため、加熱-リングローリングの工程を数回繰り返す必要があったり、成形時間が長くなり、再加熱に要する時間も加えると極めて生産効率が低いという問題がある。さらに、この方法によって得られた製品の結晶粒径は粒度番号で7、0～6、5であって十分に細粒とはいえず、製品の不均質性が完全に解消されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、微細な組織を有するチタン製電着ドラムを効率良く製造することが可能なチタン製ドラムの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 この発明は、チタン素材に対して熱間でのリングローリングを施し、リング状のチタン製中間製品を得、この中間製品に対して冷間において再び圧下を加え、引き続き焼鈍することを特徴とするチタン製電着ドラムの製造方法を提供する。

【0006】本願発明者らは、チタン製電着ドラムの結晶粒の微細化について検討を重ねた結果、再結晶を促進させて微細な再結晶粒を得るためには、リング状にする最終工程において冷間（室温）で十分な加工歪を導入し、その後適正な条件で熱処理を施せばよいことを見出した。また、このような微細な再結晶粒を有するチタン製電着ドラム製造効率良く製造するためには、熱間でのリングローリングによって中間製品まで加工することが有効であることを見出した。さらに、熱間でのリングローリングによって製造した中間製品の組織が粗粒であっても、リング状にする最終工程において冷間（室温）での圧下条件を適切に制御することにより、微細な再結晶粒が得られることも見出した。上記構成を有する本発明は、本願発明者らの以上のような知見に基づいてなされたものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明においては、まずチタン素材に対して熱間でリングローリングを施し、リング状の中間製品を得る。この際の温度は 800°C 以上 880°C 以下が好ましい。チタンは 800°C 以上になると変形抵抗が $5\text{kg}/\text{mm}^2$ 以下に低下し、大径のリング状を有する電着ドラムの加工を容易にするが、 880°C を超えると加工中に素材が変態点以上の温度にさらされる可能性があり、変態点以上に加熱された部分は β 組織となり、均一・微細な等軸粒の形成の面から好ましくない。このような熱間でのリングローリングでは、次工程の冷間において、

30

40

50

微細に再結晶させるのに必要な歪を加えられるだけの板厚まで圧下することができるので、全ての圧下を冷間で
行う方法よりも効率が良い。

【0008】次に、このようにして得られた中間製品に対して冷間において再び圧下を加える。このように冷間で再び圧下を加えることにより、熱間で製造した中間製品の組織を破壊し、微細に再結晶させるのに必要な歪エネルギーを導入する効果がある。また、冷間でリングローリングを行うことにより、電着ドラム主面に均一に歪を加えることが可能であり、焼鈍後に均一・微細に再結晶させることが可能となる。この場合の合計の加工率は20%以上、70%以下にすることが好ましい。加工率が20%未満の場合には、導入される歪エネルギーが少なく、再結晶させるのに不十分なばかりか、熱間で製造した中間製品の組織を十分に破壊することができない。加工率が70%より大きい場合には、圧下の際に大きなパワーを必要とし、リングローリングミルのパワーが不足する恐れがある。なお、この際の加工は特定の方法に限定されるものではない。

【0009】このように冷間で圧下を加えた後、焼鈍処理を施す。この焼鈍処理により、微細に再結晶させて、微細な（典型的には平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の）再結晶粒を得ることができる。結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ を超えると、隣接する結晶粒において大きな段差が生じ、銅箔を製造した場合に、その段差が箔に転写されて不良品となってしまう。これに対して結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下であればその段差も小さく、電着した銅箔に段差が転写されることもなく、製品特性、歩留りが向上する。

【0010】その際の再結晶粒の粒径は冷間における加工率にも依存する。ここで、焼鈍における温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、時間を t 分とすると、冷間における圧下の合計の加工率が35%以上、70%以下の場合には、 $570 \leq T \leq 670$ 、及び $5 \leq t \leq 120$ 、及び $-T + 610 \leq t \leq -T + 720$ を満足することが好ましく、冷間における圧下の合計の加工率が20%以上、35%未満の場合には、 $600 \leq T \leq 670$ 、及び $30 \leq t \leq -T + 720$ を満足することが好ましい。このような条件を満足しないような低温短時間の焼鈍では再結晶が進行せず、未再結晶組織のままとなってしまう。逆に、これらの式よりも高温長時間側では、再結晶は生じるが、結晶粒が粗大となり、電着箔にドラム結晶粒が転写され、製品特性の上から好ましくない。

【0011】以上のように、熱間でのリングローリング、冷間での圧下、及び焼鈍処理を施すことにより、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の微細な再結晶粒のチタン製電着ドラムを効率良く得ることができる。

【0012】

【実施例】

（実施例1）

【0013】外径 $\phi 300\text{mm}$ 、肉厚 70mm のCP-1種

純チタンの中空素材を鍛造によって製造し、これをチタン製電着ドラムの素材とした。この素材を 850°C に加熱し、リングローリングを行い、外径 $\phi 1510\text{mm}$ 、肉厚 12mm の中間製品とした。引き続き、室温において、馬掛け方式によって加工率50%の圧下を加えて、外径 $\phi 3000\text{mm}$ 、肉厚 6mm の最終形状に仕上げた。この製品に対して、焼鈍温度 $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、焼鈍時間 $2 \sim 150$ 分の条件で焼鈍を行ない最終製品を得た。そして、その際の製品の結晶粒径を測定した。図1にその結果を示す。図1は、横軸に焼鈍温度をとり、縦軸に焼鈍時間をとって、各条件での結晶粒径を示す図である。図中の数字は結晶粒径を示し、○は結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下、□は結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ より大、×は未再結晶あるいは部分再結晶組織を示す。図1から明らかなように、焼鈍温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、焼鈍時間を t 分としたとき、

$$570 \leq T \leq 670$$

$$5 \leq t \leq 120$$

$$-T + 610 \leq t \leq -T + 720$$

【0014】の3つの不等式を満足する場合に、平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の細粒組織となることが確認された。これに対し、これらの式を満足しない場合には、再結晶しないか、又は $2.5\mu\text{m}$ を超える粗大な再結晶粒となることが確認された。

（実施例2）

【0015】外径 $\phi 300\text{mm}$ 、肉厚 70mm のCP-1種純チタンの中空素材を鍛造によって製造し、これをチタン製電着ドラムの素材とした。この素材を 850°C に加熱し、リングローリングを行い、外径 $\phi 2405\text{mm}$ 、肉厚 7.5mm の中間製品とした。引き続き、室温において、馬掛け方式によって加工率20%の圧下を加えて、外径 $\phi 3000\text{mm}$ 、肉厚 6mm の最終形状に仕上げた。この製品に対して、焼鈍温度 $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、焼鈍時間 $2 \sim 150$ 分の条件で焼鈍を行ない最終製品を得た。そして、その際の製品の結晶粒径を測定した。図2にその結果を示す。図2は、横軸に焼鈍温度をとり、縦軸に焼鈍時間をとって、各条件での結晶粒径を示す図である。図中の数字及びマークは図1と同様である。図2から明らかなように、焼鈍温度を $T^{\circ}\text{C}$ 、焼鈍時間を t 分としたとき、

$$600 \leq T \leq 670$$

$$30 \leq t \leq -T + 720$$

【0016】の2つの不等式を満足する場合に、平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の細粒組織となることが確認された。これに対し、これらの式を満足しない場合には、再結晶しないか、又は $2.5\mu\text{m}$ を超える粗大な再結晶粒となることが確認された。

（実施例3）

【0017】実施例1、2と同様のCP-1種純チタンの中空素材を 850°C に加熱し、リングローリングによって、表1に示す8つの形状の中間製品を製造し、実施

例1、2と同様に馬掛け方式によって、外径 $\phi 3000$ *る。
 mm、肉厚6mm、又は外径 $\phi 1016$ mm、肉厚18mmの最 【0018】
 終形状に仕上げた。その際の冷間加工率も表1に併記す* 【表1】

| (単位はmm) | | | | | 冷間加工率 |
|---------|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|
| 符 | 号 | 素材の形状 | 中間製品の形状 | 最終製品の形状 | |
| | 1 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 1510.0 \times 12.0t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 50% |
| | 2 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 2100.0 \times 8.6t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 30% |
| | 3 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 2405.0 \times 7.5t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 20% |
| | 4 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 2690.0 \times 6.7t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 10% |
| | 5 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 920.0 \times 20.0t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 70% |
| | 6 | $\phi 330.0 \times 70.0t$ | $\phi 360.0 \times 60.0t$ | $\phi 1016.0 \times 18.0t$ | 90% |
| | 7 | $\phi 1575.0 \times 11.5t$ | $\phi 1965.0 \times 9.2t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 35% |
| | 8 | $\phi 995.0 \times 18.4t$ | $\phi 1965.0 \times 9.2t$ | $\phi 3000.0 \times 6.0t$ | 35% |

但し、6番は90%の冷間加工率を予定したが、ミルパワーの限界のため
 70%で停止。

これら中間製品に対し、表2に示す条件で焼鈍処理を行 【0019】
 った。その際の平均結晶粒径を表2に併記する。なお、 40 【表2】
 表2中×は未再結晶又は部分的再結晶を示す。

(単位 μm)

| 製造履歴の符号 加工率 | 1 50% | 2 30% | 3 20% | 4 10% | 5 70% | 7 35% | 8 35% |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 焼鈍条件 | | | | | | | |
| 550℃×30min | × | × | × | × | × | × | × |
| 550℃×120min | × | × | × | × | × | × | × |
| 570℃×40min | 11.8 | × | × | × | 11.0 | 18.5 | 12.8 |
| 570℃×90min | 17.8 | × | × | × | 17.1 | 18.5 | 18.1 |
| 570℃×120min | 20.4 | × | × | × | 19.4 | 23.0 | 22.5 |
| 570℃×150min | 34.8 | 35.2 | 37.9 | × | 31.6 | 37.7 | 37.3 |
| 600℃×5min | × | × | × | × | × | × | × |
| 600℃×10min | 9.8 | × | × | × | 9.3 | 11.1 | 10.9 |
| 600℃×30min | 11.8 | 12.3 | 13.3 | × | 10.8 | 13.0 | 12.5 |
| 600℃×120min | 22.8 | 23.3 | 25.0 | × | 20.7 | 24.5 | 24.2 |
| 625℃×90min | 23.9 | 24.4 | 25.0 | × | 20.7 | 24.5 | 24.5 |
| 625℃×120min | 38.2 | 38.5 | 42.3 | × | 36.4 | 39.2 | 38.5 |
| 650℃×2min | × | × | × | × | × | × | × |
| 650℃×30min | 12.8 | 12.9 | 14.0 | × | 11.7 | 13.4 | 13.1 |
| 650℃×60min | 16.7 | 16.9 | 18.0 | × | 15.0 | 17.5 | 17.3 |
| 650℃×90min | 40.8 | 42.3 | 48.3 | × | 34.5 | 45.6 | 43.9 |
| 670℃×5min | 16.6 | × | × | × | 15.8 | 17.2 | 17.1 |
| 670℃×50min | 24.6 | 24.6 | 24.9 | × | 24.3 | 24.7 | 24.7 |
| 670℃×60min | 28.7 | 29.3 | 32.4 | × | 26.9 | 29.9 | 29.4 |
| 700℃×10min | 30.8 | × | × | × | 28.9 | 33.3 | 32.3 |

【0020】表2に示すように、加工率が20%以上、70%以下の場合には、焼鈍条件が適切であれば、平均結晶粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の細粒組織となることが確認された。しかし、加工率が20%以上、70%以下であっても、図1、図2から外れる焼鈍条件の場合には、再結晶しないか、又は $2.5\mu\text{m}$ 以上の粗大な再結晶粒となることが確認された。また、加工率が20%未満の場合には、焼鈍条件が適切であっても、再結晶しないか、又は $2.5\mu\text{m}$ を超える粗大粒となる場合があることが確認された。さらに、加工率が70%を超える場合には、圧下

加工を馬掛け方式によって行ったが、これに限るものではなく、冷間でのリングローリング等によっても行うことができる。

【0022】

【発明の効果】この発明によれば、微細な組織を有するチタン製電着ドラムを効率良く製造することが可能なチタン製ドラムの製造方法が提供される。

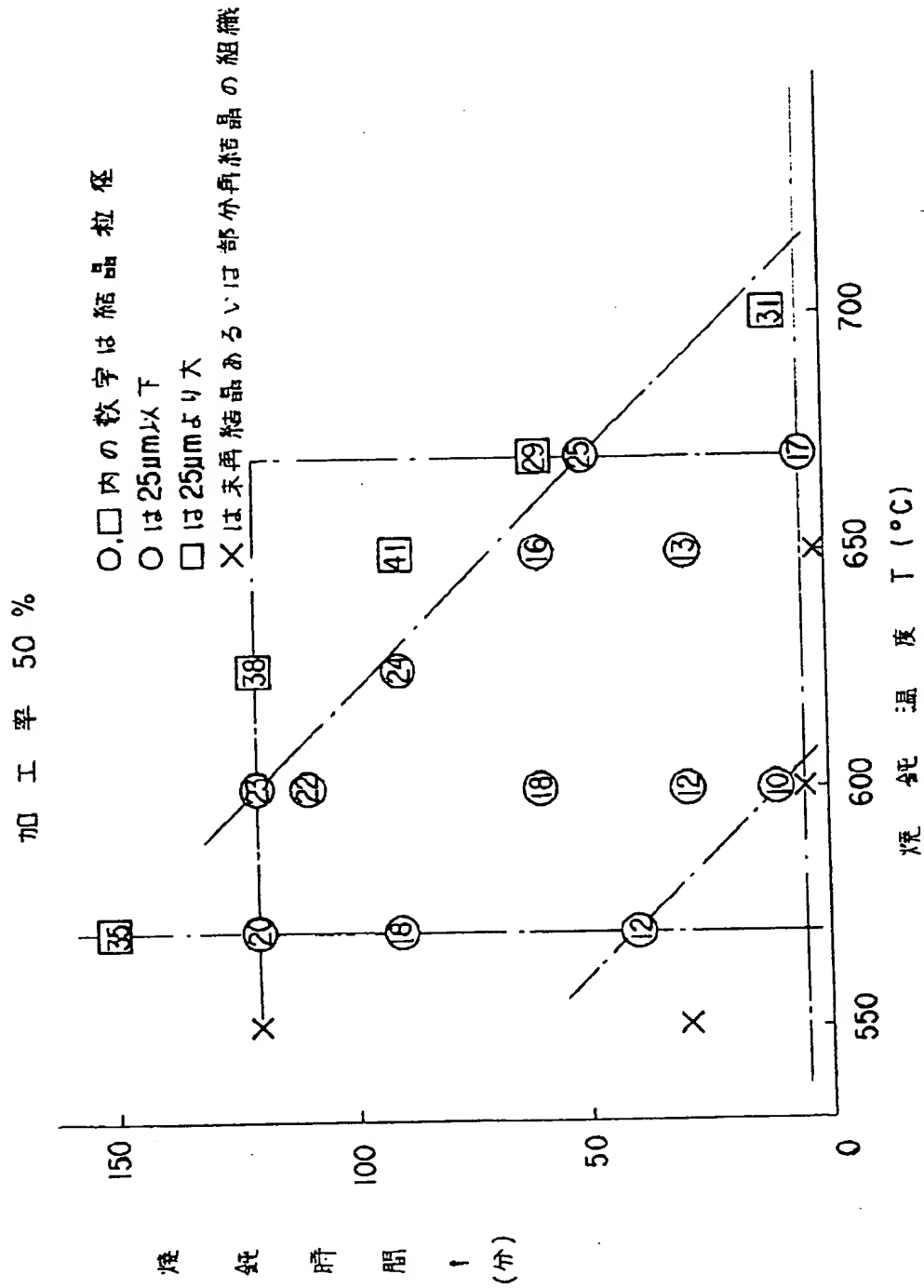
【図面の簡単な説明】

【図1】冷間での加工率が50%のときの焼鈍温度及び焼鈍時間と結晶粒径との関係を示す図。

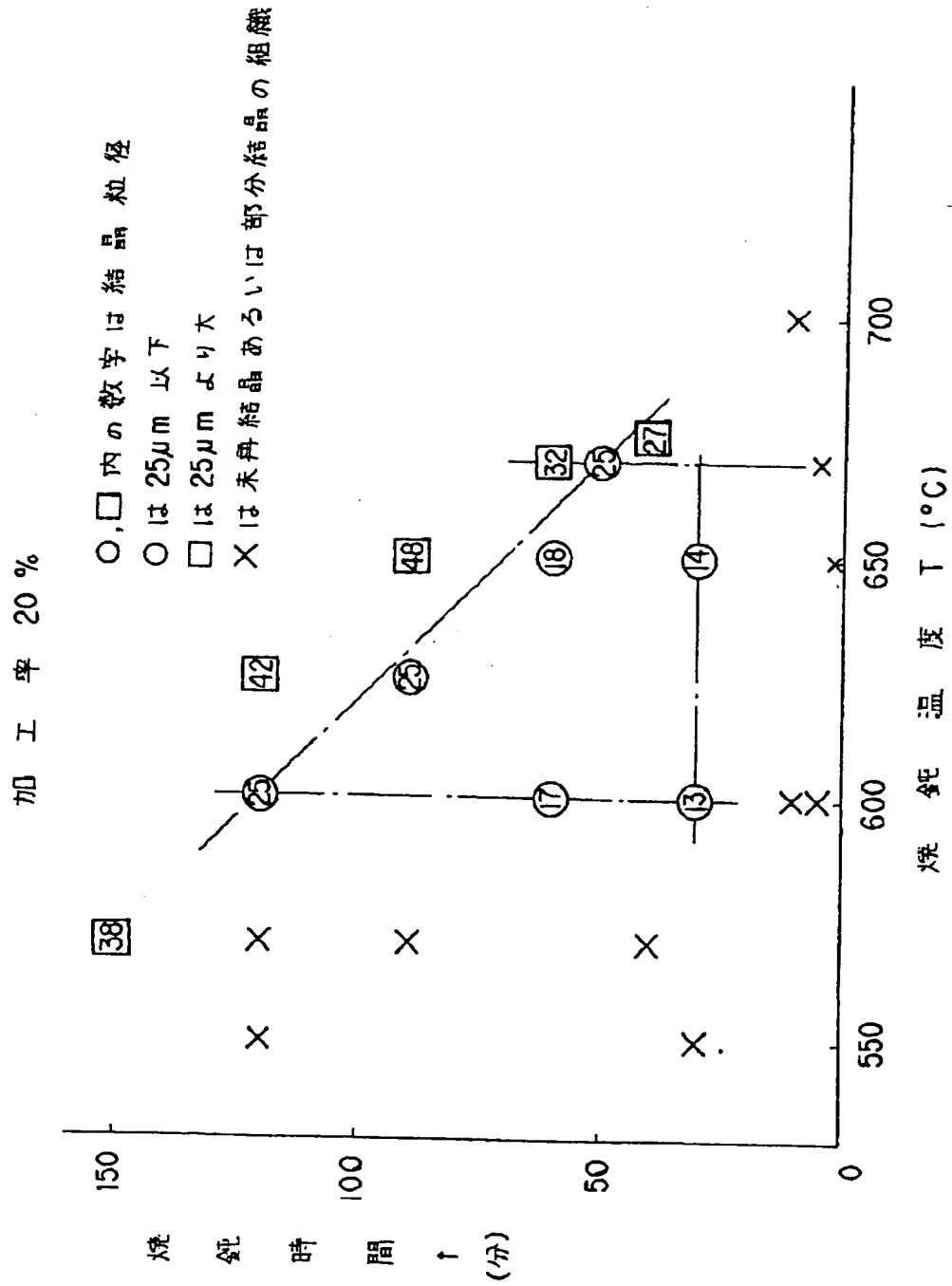
【図2】冷間での加工率が20%のときの焼鈍温度及び焼鈍時間と結晶粒径との関係を示す図。

【0021】なお、上記実施例では、室温（冷間）での

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)